

(19) 【発行国】 日本国特許庁 (JP)

(19) [Publication Office] Japanese Patent Office (JP)

(12) 【公報種別】 公開特許公報 (A)

(12) [Kind of Document] Japan Unexamined Patent Publication (A)

(11) 【公開番号】 特開平 5 - 1 7 4 8 7 3

(11) [Publication Number of Unexamined Application] Japan Unexamined Patent Publication Hei 5 - 174873

(43) 【公開日】 平成 5 年 ( 1 9 9 3 ) 7 月 1 3 日

(43) [Publication Date of Unexamined Application] 1993 (1993) July 13 days

(54) 【発明の名称】 耐過充電性の非水電解液二次電池

(54) [Title of Invention] OVERCHARGING RESISTANCE CHARACTERISTIC NONAQUEOUS ELECTROLYTE SOLUTIC SECONDARY BATTERY

(51) 【国際特許分類第 5 版】

(51) [International Patent Classification 5th Edition]

H01M 10/40 Z

H01M 10/40 Z

4/58

4/58

【審査請求】 未請求

[Request for Examination] Examination not requested

【請求項の数】 2

[Number of Claims] 2

【全頁数】 5

[Number of Pages in Document] 5

(21) 【出願番号】 特願平 3 - 3 4 0 7 4 5

(21) [Application Number] Japan Patent Application Hei 3 - 340745

(22) 【出願日】 平成 3 年 ( 1 9 9 1 ) 1 2 月 2 4 日

(22) [Application Date] 1991 (1991) December 24 day

(71) 【出願人】

(71) [Applicant]

【識別番号】 0 0 0 0 0 1 8 8 9

[Applicant Code] 000001889

【氏名又は名称】 三洋電機株式会社

[Name] SANYO ELECTRIC CO. LTD. (DB 69-053-7303)

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 1 8 番地

[Address] Osaka Prefecture Moriguchi City Keihan Hondori 2-chome 18- area

(72) 【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】 雨堤 徹

[Name] Rain Tsutsumi Tetsu

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 1 8 番地  
三洋電機株式会社内

[Address] Inside of Osaka Prefecture Moriguchi City Keihan Hondori 2-Chome 18- area Sanyo Electric Co. Ltd. (DB 69-053-7303)

(72) 【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】 中西 圭作

[Name] Nakanishi Keisaku

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 1 8 番地  
三洋電機株式会社内

[Address] Inside of Osaka Prefecture Moriguchi City Keihan Hondori 2-Chome 18- area Sanyo Electric Co. Ltd. (DB 69-053-7303)

7303)

(74) 【代理人】

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

【弁理士】

[Patent Attorney]

(57) 【要約】

(57) [Abstract]

【目的】 過充電に対する内部抵抗の増加と、正極の腐食による液漏れを防止して長寿命とすると共に、過充電時におけるケース膨れを防止する。

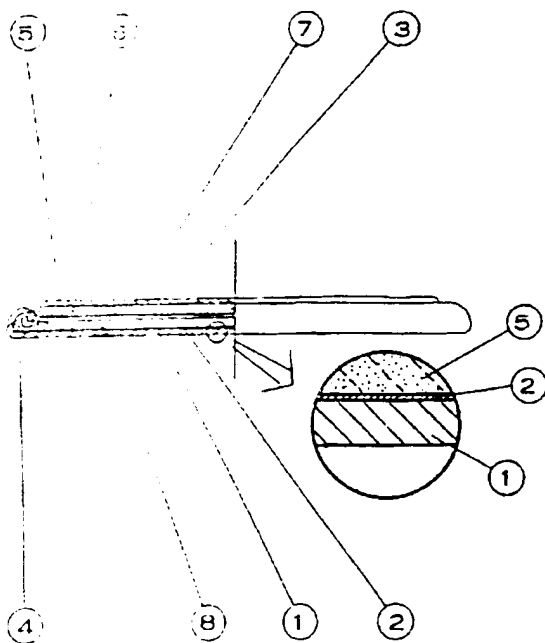
[Objective] Preventing liquid leak due to corrosion of increase and positive electrode of the internal resistance for overcharging as it makes long life, it prevents case swelling at time of overcharging.

【構成】 非水電解液二次電池は、 $\text{LiCoO}_2$  と  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  等を含む正極と、リチウム金属、リチウム合金、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な炭素材料の何れかを含む負極とを備え、正極缶は、その内面を、溶解電圧の高いアルミニウムのクラッド材とする。

[Constitution] As for nonaqueous electrolyte solution secondary battery, positive electrode and lithium metal, lithium alloy and lithium ion which include  $\text{LiCoO}_2$  and  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  etc it has with negative electrode which includes which of intercalation-releaseable carbon material, positive electrode can designate inside surface, as the cladding of aluminum where dissolving voltage is high.

【効果】 過充電しても、正極缶の金属が負極表面に析出して電池の内部抵抗を増加させることがない。また、正極缶は十分な強度があって、過充電時におけるケース膨れを防止できる。また、電池性能を向上して安価に大量生産できる。

[Effect(s)] Overcharging doing, metal of positive electrode can precipitating to negative electrode surface, the internal resistance of battery there are not times when it increases. In addition, as for positive electrode can there being a satisfactory strength, it can prevent the case swelling at time of overcharging. In addition, improving, large amount it can produce battery performance in the inexpensive.



【特許請求の範囲】

[Claim(s)]

【請求項 1】 正極(5)と、リチウム金属、リチウム合金、あるいはリチウムイオンを吸蔵-放出可能な炭素材料からなる負極(6)とを有し、充電電圧が3.5～4.2Vとなる非水電解液二次電池において、

正極缶(1)に、内面をアルミニウム(2)とする、アルミニウム-ステンレス、またはアルミニウム-鉄のクラッド材を使用することを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項 2】 正極(5)が、 $\text{LiCoO}_2$ 、あるいは、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ であることを特徴とする請求項 1 記載の耐過充電性の非水電解液二次電池。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、非水電解液二次電池の改良に関し、とくに、過充電特性を向上した非水電解液二次電池に関するものである。

##### 【0002】

【従来の技術】非水電解液二次電池は、極めて高い起電力を有する優れた特性を有し、この特性が生かされて多用途に使用されている。この種電池は、正極に、 $\text{LiCoO}_2$ や $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 等が使用され、負極に、リチウム金属、リチウム合金、リチウムイオンを吸蔵-放出可能な炭素材料等が使用される。この電池は、充放電において以下の反応をする。

##### 【0003】

正極 充電  $\text{Li}_x\text{MyO}_z \rightarrow a\text{Li}^+ + e^- + \text{Li}_{(x-a)}\text{MyO}_z$

放電  $\text{Li}_x\text{MyO}_z \leftarrow a\text{Li}^+ + e^- + \text{Li}_{(x-a)}\text{MyO}_z$

負極 充電  $a\text{Li}^+ + e^- + \text{Li} \rightarrow (a+1)\text{Li}$

放電  $a\text{Li}^+ + e^- + \text{Li} \leftarrow (a+1)\text{Li}$

電池 充電  $\text{Li}_x\text{MyO}_z + \text{Li} \rightarrow (a+1)\text{Li} + \text{Li}_{(x-a)}\text{MyO}_z$

放電  $\text{Li}_x\text{MyO}_z + \text{Li} \leftarrow (a+1)\text{Li} + \text{Li}_{(x-a)}\text{MyO}_z$

ただし、この式において、MはCo、Mnあるいは、C

[Claim 1] Positive electrode (5) and lithium metal, lithium alloy or lithium ion it possesses with the negative electrode (6) which consists of intercalation - releaseable carbon material, in nonaqueous electrolyte solution secondary battery where charging voltage becomes 3.5 to 4.2V,

In positive electrode can (1), inside surface is designated as aluminum (2), nonaqueous electrolyte solution secondary battery which designates that aluminum - stainless steel, or cladding of aluminum - iron is used as feature.

[Claim 2] Positive electrode (5),  $\text{LiCoO}_2$ , or, Overcharging resistance characteristic nonaqueous electrolyte solution secondary battery which is stated in Claim 1 which designates that it is a  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  as feature.

#### [Description of the Invention]

##### [0001]

[Field of Industrial Application] This invention regards improvement of nonaqueous electrolyte solution secondary battery, especially, overcharging characteristic it is something regarding nonaqueous electrolyte solution secondary battery which improves.

##### [0002]

[Prior Art] It possesses characteristic where nonaqueous electrolyte solution secondary battery quite has high electromotive force and is superior, this characteristic is utilized and is used for multi application. As for this kind battery,  $\text{LiCoO}_2$  and  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  etc are used by the positive electrode, lithium metal, lithium alloy and intercalation - releaseable carbon material etc are used lithium ion for the negative electrode. This battery reacts below in charge-discharge.

##### [0003]

Positive electrode charge  $\text{Li}_x\text{MyO}_z \rightarrow a\text{Li}^+ + e^- + \text{Li}_{(x-a)}\text{MyO}_z$

Discharge  $\text{Li}_x\text{MyO}_z \leftarrow a\text{Li}^+ + e^- + \text{Li}_{(x-a)}\text{MyO}_z$

Negative electrode charge  $a\text{Li}^+ + e^- + \text{Li} \rightarrow (a+1)\text{Li}$

Discharge  $a\text{Li}^+ + e^- + \text{Li} \leftarrow (a+1)\text{Li}$

Battery charging  $\text{Li}_x\text{MyO}_z + \text{Li} \rightarrow (a+1)\text{Li} + \text{Li}_{(x-a)}\text{MyO}_z$

Discharge  $\text{Li}_x\text{MyO}_z + \text{Li} \leftarrow (a+1)\text{Li} + \text{Li}_{(x-a)}\text{MyO}_z$

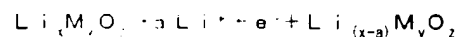
However, M is Co, Mn or Co, Mn and the Ni composite in

o、Mn、Niの複合物である。この反応式で充放電される非水電解液二次電池は、放電した後、3.5～4.2Vの電圧で充電する必要がある。

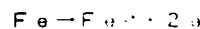
【0004】

【発明が解決しようとする課題】この反応式で充放電される非水電解液二次電池は、長期に渡って、電池容量以上に充電されると、正極缶の一部に腐食孔があいて液漏れする欠点がある。正極缶が腐食して孔があくのは、過充電中に正極の鉄成分が鉄イオンとなって溶融するからである。

【0005】すなわち、従来の非水電解液二次電池は、充電中に下記の正極の充電反応が起こる。



【0006】さらに、電池電圧が高くなって、過充電するようになると、正極缶中の鉄は下記の反応をして電解液に溶融される



【0007】正極缶においてこの溶解反応が続くと、最終的には正極缶に腐食孔があいて溶解液が漏出する。正極缶に腐食孔があいて液漏れするのを防止するために、正極缶をステンレス製とする一次電池が開発されている（特開昭50-110030号公報）。この公報に記載されるリチウム電池は、正極缶にクロムを11%以上含有するステンレスを使用している。ステンレス製の正極缶は、ニッケルメッキした鋼に比較すると、腐食を少なくできて液漏れを防止できる特長がある。しかしながら、ステンレスは合金であるので、高電圧で充電すると、鉄成分が溶解して正極缶に腐食孔があくのを解消できない欠点がある。

【0008】さらに、正極缶の腐食を防止するために、正極缶にアルミニウムを使用したリチウム一次電池が開発されている（特開昭50-86622号公報）。この公報に記載される一次電池は、鉄に比較して溶解電圧が高いアルミニウムを正極缶に使用するので、鉄製あるいはステンレス製の正極缶に比較すると、腐食を効果的に防止できる特長がある。

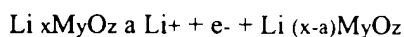
【0009】しかしながら、この構造の電池は、一次電

his system. nonaqueous electrolyte solution secondary battery which charge-discharge is done after discharging, has necessityt charge with voltage of 3.5 to 4.2V with this reaction scheme.

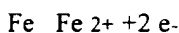
[0004]

[Problems to be Solved by the Invention] As for nonaqueous electrolyte solution secondary battery which charge-discharge is done, when it is charged above the battery capacity over long period, corrosion hole opening in portion of the positive electrode can, is a deficiency which liquid leak is done with this reaction scheme. positive electrode can corroding, because iron component of positive electrode becoming iron ionin overcharging, it melts fact that hole opens.

[0005] As for namely, conventional nonaqueous electrolyte solution secondary battery, charging reaction of below-mentioned positive electrode happens whilecharging.



[0006] Furthermore, battery voltage becoming high, when it reaches point wherethe overcharging it does, iron in positive electrode can doing below-mentionedreaction, is melted in electrolyte solution.



[0007] When this dissolution reaction continues in positive electrode can, as for finally corrosionhole opening in positive electrode can, dissolved liquid leaks. Corrosion hole opening in positive electrode can, in order to prevent factthat liquid leak it does, primary battery which designates positive electrode can a thestainless steel is developed, ( Japan Unexamined Patent Publication Showa 50 - 110 030 disclosure ). lithium battery which is stated in this disclosure has used stainless steel which thechromium 11 % or higher is contained for positive electrode can. positive electrode can of stainless steel, when it compares to steel which nickel platingis done, corrosion being able to make little, is a feature whichcan prevent liquid leak. But, because stainless steel it is a alloy of iron, when it chargeswith high voltage, iron component melting, there is a deficiency which cannotcancel fact that corrosion hole opens in positive electrode can.

[0008] Furthermore, in order to prevent corrosion of positive electrode can, lithium primary batterywhich uses aluminum for positive electrode can is developed, ( Japan Unexamined Patent Publication Showa 50 - 86622 disclosure ). Because primary battery which is stated in this disclosure uses aluminum whereth dissolving voltage is high by comparison with iron for thepositive electrode can, when it compares to positive electrode can of iron or stainless steel, thereis a feature which can prevent corrosion in effective.

[0009] But, as for battery of this construction, being able to util

池には利用できても二次電池とすることはできない。それは、二次電池は、放電後に充電して再使用できる状態とするが、充放電による電極の形状変化に伴い、正極缶の著しい変形が起こるためである。

【0010】さらにまた、二次電池にとって大切な特性に、過充電に対する電池性能の低下を防止することが大切である。過充電して電池性能が低下すると、充電回数に制限を受け、寿命が短くなる。正極缶に鉄やステンレスを使用したリチウム二次電池は、過充電すると内部抵抗が著しく増加する性質がある。それは、過充電すると電池電圧が上昇して、正極缶の鉄成分が溶解し、これが負極の表面に析出するからである。すなわち、電解液に溶解されたプラスの鉄イオンは、マイナスの負極に吸引されて、表面に析出する。負極表面に析出した鉄は、電極剤として不活性な生成物となり、電池の内部抵抗を増大させる。とくに、図1に示すように、コインタイプの非水電解液二次電池は、負極の正極対向面に不活性な鉄が析出して内部抵抗が増大する欠点がある。それは、負極の正極対向面に、正極缶が配設されているからである。

【0011】本発明は、従来の二次電池が有するこれらの欠点を解決することを目的に開発されたもので、本発明の重要な目的は、過充電に対するケース膨れを防止できると共に、過充電に対する内部抵抗の増加を極減でき、さらにまた、正極に腐食孔があくのを効果的に阻止できる非水電解液二次電池を提供するにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明の耐過充電性の非水電解液二次電池は、前述の目的を達成するために、下記の構成を備える。すなわち、本発明は、正極と、リチウム金属、リチウム合金、或はリチウムイオンを吸蔵・放出可能な炭素材料からなる負極とを有し、充電電圧が3.5～4.2Vとなる非水電解液二次電池において、正極缶の内面をアルミニウムとしている。

ize in the primary battery, it is not possible to make secondary battery. As for that, as for secondary battery, after discharging charging, it makes the state which it can reuse, but is because deformation where the positive electrode can is considerable attendant upon shape change of electrode due to the charge-discharge, happens.

[0010] Furthermore in important characteristic, it is important and, for secondary battery to prevent decrease of battery performance for overcharging. overcharging doing, when battery performance decreases, it receives restriction to the number of chargings, lifetime becomes short. lithium secondary battery which uses iron and stainless steel for positive electrode can, when the overcharging it does, is a property where internal resistance increases considerably. When overcharging it does, battery voltage rising, iron component of positive electrode can to melt that, because this precipitates to surface of negative electrode. Being absorbed by negative electrode of minus, it precipitates iron ion of the plus which is melted in namely, electrolyte solution, to surface. iron which was precipitated to negative electrode surface becomes inert product as the electrode agent, increases internal resistance of battery. Especially, as shown in Figure 1, nonaqueous electrolyte solution secondary battery of coin type, inert iron precipitating to positive electrode opposing surface of negative electrode, is a deficiency which internal resistance increases. Because as for that, in positive electrode opposing surface of negative electrode, positive electrode can is arranged.

[0011] As for this invention, solving this or other deficiency which conventional secondary battery has being something which was developed in objective, as for important objective of this invention, as case swelling for overcharging can be prevented, increase of the internal resistance for overcharging extremely decrease it is possible, furthermore and, it is to offer nonaqueous electrolyte solution secondary battery which can obstruct fact that corrosion hole opens in positive electrode in effective.

[0012]

[Means to Solve the Problems] Overcharging resistance characteristic nonaqueous electrolyte solution secondary battery of this invention, in order to achieve the aforementioned objective, has below-mentioned constitution. namely, this invention positive electrode and lithium metal, lithium alloy or lithium ion has with the negative electrode which consists of intercalation-releaseable carbon material, designates inside surface of positive electrode can as aluminum in nonaqueous electrolyte solution secondary battery where charging voltage becomes 3.5 to 4.2V.

【0013】正極缶に、内面をアルミニウムとする、アルミニウム-ステンレス、またはアルミニウム-鉄（電池外部表面には防錆のためニッケルメッキする）のクラッド材を使用する。

【0014】

【作用】本発明の非水電解液二次電池は、正極に、内面をアルミニウムとするクラッド材を使用している。電池の内面側に設けたアルミニウムは、鉄に比較すると溶解電圧が高い。このため、過充電中に、電池の電圧が3.5～4.2Vと高くなっても、正極缶のアルミニウムが溶解してイオン化することはない。このため、電解液を介して、正極缶がアルミニウムイオンとなって負極の表面に不活性な生成物となって析出することがない。また、アルミニウム製の正極缶は、充電中にイオンとなって溶解しないので、腐食孔があくこともない。

【0015】さらに、本発明の非水電解液二次電池は、正極缶に、内面をアルミニウムとするクラッド材を使用することによって、過充電時に発生する内部のガス圧によりさらに、電極の形状変化に伴う正極缶のケース膨れを効果的に防止することができる。それは、正極缶に、アルミニウムの単板を使用するのに代わって、内面をアルミニウムとする鉄やステンレスのクラッド材を使用して、充分な強度とするからである。

【0016】さらに、アルミニウムのクラッド材は、アルミニウム単板に比較すると、コストも安く、これを正極缶に使用することによって、安価で強靱な非水電解液二次電池を製造することができる。アルミニウムのクラッド材は、アルミニウム部分の厚みをクラッド材全体の厚さの10～20%とすることが望ましいので、アルミニウムの単板に比較すると著しく安価にできる。

【0017】

【実施例】以下、本発明の実施例を図面に基づいて説明する。但し、以下に示す実施例は、本発明の技術思想を具体化するものの非水電解液二次電池を例示するものであって、本発明の電池は、構成部品の材質、形状、構造、配置を下記の構造に特定するものでない。本発明の非水電解液二次電池は、特許請求の範囲に於て、種々の変更を加えることができる。

[0013] In positive electrode can, inside surface is designated as aluminum, aluminum -stainless steel , or cladding of aluminum - iron (In battery outside surface because of rust prevention nickel plating it does. ) is used.

[0014]

[Work or Operations of the Invention] Nonaqueous electrolyte solution secondary battery of this invention has used cladding which designates inside surface as aluminum for positive electrode. As for aluminum which is provided in inner surface side of battery, when it compares to iron, dissolving voltage is high. Because of this, in overcharging, voltage of battery 3.5 to 4.2V becoming high, aluminum of positive electrode can melting, there are not times when ionization it does. Because of this, through electrolyte solution, positive electrode can becoming aluminum ion, becoming inert product in surface of negative electrode, there are not times when it precipitates. In addition, because while charging becoming ion, it does not melt aluminum positive electrode can, there are not either times when corrosion hole opens.

[0015] Furthermore, nonaqueous electrolyte solution secondary battery of this invention, when in positive electrode can, with gas pressure of inside which occurs at time of overcharging by using cladding which designates inside surface as aluminum, furthermore, case swelling of the positive electrode can which accompanies shape change of electrode is prevented in the effective, is possible. Because that, using cladding of iron and stainless steel which designate inside surface as aluminum in place of in order to use single sheet of aluminum, for positive electrode can, makes satisfactory strength.

[0016] Furthermore, tough nonaqueous electrolyte solution secondary battery can be produced with inexpensive by fact that the cladding of aluminum, when it compares to aluminum sheet, cost is cheap, uses this for positive electrode can. Because, thickness of aluminum part amount it is desirable in cladding of the aluminum, to make 10 to 20 % of thickness of cladding entirety, when it compares to single sheet of aluminum to be considerable it can make inexpensive.

[0017]

[Working Example(s)] Below, Working Example of this invention based on the drawing is explained. However, as for Working Example which is shown below, being something which illustrates nonaqueous electrolyte solution secondary battery in order implementation to do the technical concept of this invention, battery of this invention, material of component, the shape, structure and arrangement is not something which specific is done in below-mentioned structure. As for nonaqueous electrolyte solution secondary battery of this invention, it is possible to add various modification, at time of

【0018】更に、この明細書は、特許請求の範囲を理解し易いように、実施例に示される部材に対応する番号を、「特許請求の範囲」、および「課題を解決するための手段の欄」に示される部材に付記している。ただ、特許請求の範囲に示される部材を、実施例の部材に特定するものでは決してない。

【0019】[実施例1] 図1に示す非水電解液二次電池において、1は本発明の要旨とする正極缶である。正極缶1はアルミニウム-ステンレスのクラッド材である。アルミニウム-ステンレスのクラッド材は、アルミニウム部分の厚さを0.05mmとし、全体の厚さを0.3mmとするものである。このクラッド材は、アルミニウムの厚さが全体の17%である。この図において、正極缶1の内面に位置する部分であって、2で示す部分はクラッド材のアルミニウムである。

【0020】3はステンレス製の負極缶であって、ポリプロピレン製の絶縁パッキング4を介して、正極缶から絶縁して密閉されている。

【0021】5は正極である。この正極は、市販のLiCoO<sub>2</sub>と、導電剤としてアセチレンブラックと、結着剤としてフッ素樹脂とを、重量比で、それぞれ85:10:5の比率で混合して正極合剤とし、この正極合剤を2トン/cm<sup>2</sup>で、直径15mmに加圧成形した後、280℃で熱処理したものである。

【0022】6は負極である。この負極6は、リチウム-アルミニウム合金板を、直径15mmに打ち抜いたものである。負極6は、負極缶3の内底面に固着した負極集電体7に圧着されている。

【0023】8はポリプロピレン製微孔性薄膜よりなるセパレータである。電解液は、プロピレンカーボネートに六フッ化リン酸リチウムを1モル/リットル溶解したものをを用いる。電池寸法は、直径を20mm、厚みを1.6mmとしている。この構造の本発明の非水電解液二次電池をA1とする。

【0024】[実施例2] 正極缶を、全体の厚さを0.3mm、アルミニウム部分を0.05mmとする、アルミニウム-鉄（表面Niメッキ）のクラッド材とする以

range of patent claim.

[0018] Furthermore, this specification, in order to be easy to understand range of patent claim, "Range of patent claim", and symbol has done number which correspond to member which is shown in Working Example, in member which is shown in "To solve problem column of means in order". member which simply, is shown in range of patent claim, with those which specific are done never it is not in member of Working Example.

[0019] [Working Example 1] 1 is positive electrode can which is made gist of this invention in the nonaqueous electrolyte solution secondary battery which is shown in Figure 1. positive electrode can 1 is cladding of aluminum - stainless steel. It is something where cladding of aluminum - stainless steel designates the thickness of aluminum part amount as 0.05 mm, designates thickness of entirety as 0.3 mm. As for this cladding thickness of aluminum is 17 % of entirety. In this figure, being a portion which is position of inside surface of the positive electrode can 1, portion which it shows with 2 is aluminum of the cladding.

[0020] 3 is closed airtight being a negative electrode can of stainless steel, through the insulating packing 4 of polypropylene, insulating doing from positive electrode can.

[0021] 5 is positive electrode. This positive electrode as commercial LiCoO<sub>2</sub> and conductor fluororesin, with weight ratio, mixing with ratio of respective 85:10:5 as acetylene black, and the adhesive makes positive electrode compound, this positive electrode compound with 2 ton/cm<sup>2</sup>, in diameter 15 mm the press molding after doing, it is something which heat treatment is done with the 280 °C.

[0022] 6 is negative electrode. This negative electrode 6 is something which drives out lithium-aluminum alloy plate, in diameter 15 mm. negative electrode 6 pressure bonding is done in negative electrode collector 7 which becomes fixed in the inside bottom surface of negative electrode can 3.

[0023] 8 is separator which consists of polypropylene microporous thin film. electrolyte solution uses those which lithium hexafluorophosphate 1 mole/liter are melted for the propylene carbonate. battery dimension, diameter has designated 20 mm and thickness as the 1.6 mm. nonaqueous electrolyte solution secondary battery of this invention of this structure is designated as A1.

[0024] [Working Example 2] Other than positive electrode can, thickness of entirety designates 0.3 mm and aluminum part amount as 0.05 mm, making cladding of aluminum - iron

外、実施例 1 と同様の構造として、本発明の非水電解液二次電池 A2 を製作した。

【0025】 [比較例 1] 正極缶にステンレス缶を使用すること以外、実施例 1 と同様の比較電池 B1 を作製した。

【0026】 [比較例 2] 正極缶に鉄（ニッケルメッキ）缶を使用すること以外、実施例 1 と同様の比較電池 B2 を作製した。

【0027】 以上のようにして製造した非水電解液二次電池の過充電特性を、図 2 に示している。この図の作成において、充電条件は、3.8V の定電圧電源に、電流制限抵抗として 100 オームの抵抗を直列に接続し、環境温度は 60°C とした。図 2 において、横軸は充電日数を、縦軸は電池の内部抵抗を示している。

【0028】 この図から明かなように、比較例である非水電解液二次電池 B1、B2 が、充電するに従って、内部抵抗が急激に増大したのに比較して、本発明の非水電解液二次電池 A1、A2 は、過充電しても内部抵抗が増大せず、優れた電池性能を持続した。比較電池充電 B1、B2 の内部抵抗が増大することは、正極缶の鉄が、イオンとなって電解液に溶解し、これが負極の表面に不活性物質として析出することを実証する。負極の表面に鉄が析出しない本発明の非水電解液二次電池 A1、A2 は、正極缶である鉄が溶解せず、腐食孔があくのを防止して、電解液の漏出を阻止することができる。

【0029】 以上の実施例は、正極  $\text{LiCoO}_2$ 、負極リチウム-アルミニウム合金、電解液に六フッ化リン酸リチウムを 1 モル、リットル溶解したプロピレンカーボネート溶液としたが、本発明の非水電解液二次電池は、正極と、負極と、電解液とを実施例のものに限定するものではない。正極には、 $\text{LiCoO}_2$  と  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  等を含むものを使用でき、負極には、リチウム金属、リチウム合金、リチウムイオンを吸蔵-放出可能な炭素材料の何れかを含むものを使用できる。

【0030】 さらに、図 1 に示す非水電解液二次電池は

(surface Ni plating), thenonaqueous electrolyte solution secondary battery A2 of this invention was produced as construction which is similar to the Working Example 1.

[0025] [Comparative Example 1] Other than thing which uses stainless steel can for positive electrode can, comparison battery B1 which is similar to Working Example 1 was produced.

[0026] [Comparative Example 2] Other than thing which uses iron (nickel plating) can for positive electrode can, comparison battery B2 which is similar to Working Example 1 was produced.

[0027] Overcharging characteristic of nonaqueous electrolyte solution secondary battery which it produces like above, has been shown in the Figure 2. At time of drawing up this figure, charging condition in constant voltage power supply of the 3.8V connected resistance of 100 ohm to series array as current limitation resistance, the ambient temperature made 60°C. In Figure 2, as for horizontal axis charge days, as for vertical axis the internal resistance of battery has been shown.

[0028] In order to be clear from this figure, nonaqueous electrolyte solution secondary battery B1 and B2 which are a Comparative Example charge, following, although internal resistance increased suddenly, comparing, battery performance where nonaqueous electrolyte solution secondary battery A1 of this invention, overcharging doing, the internal resistance does not increase A2, is superior persistent was done. comparison battery charge B1, internal resistance of B2 increasing, iron of positive electrode can, becoming ion, melts in electrolyte solution, it proves that this makes inactive substance in surface of negative electrode and precipitates. nonaqueous electrolyte solution secondary battery A1 of this invention which iron does not precipitate to the surface of negative electrode, iron which is a positive electrode can does not melt the A2, preventing fact that corrosion hole opens, it can obstruct leakage of electrolyte solution.

[0029] Working Example above, 1 mole/liter is melted designated lithium hexafluorophosphate as propylene carbonate solution which in positive electrode  $\text{LiCoO}_2$ , negative electrode lithium-aluminum alloy and electrolyte solution, but nonaqueous electrolyte solution secondary battery of the this invention is not something which limits with positive electrode and negative electrode and the electrolyte solution in those of Working Example. Containing ones be able to use  $\text{LiCoO}_2$  and  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  etc to the positive electrode, those which include which of intercalation-releaseable carbon material can use lithium metal, the lithium alloy and lithium ion to negative electrode.

[0030] Furthermore, nonaqueous electrolyte solution secondary



、外形をコインタイプとしているが、本発明は、非水電解液二次電池の外形を図に示すものに特定せず、たとえば、図示しないが、円筒、角形タイプにも利用できる。

【0031】

【発明の効果】本発明の非水電解液二次電池は、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 等を含む正極と、リチウム金属、リチウム合金またはリチウム吸蔵・放出可能な炭素材料を含む負極とを備え、充電電圧を3.5～4.2Vとするもので、正極缶には、アルミニウム-鉄、あるいはアルミニウム-ステンレスのクラッド材を使用し、正極缶の内面側をアルミニウムとしている。この構造の電池は、過充電して充電電圧が高くなっても、電解液に接触するアルミニウムがイオンとなって溶解することがない。それは、アルミニウムの溶解電圧が高いことが理由である。このため、本発明の非水電解液二次電池は、過充電しても負極の表面に不活性な物質が析出されることがなく、内部抵抗が増大して電池性能が低下するのを効果的に防止できる特長がある。

【0032】さらに、本発明の非水電解液二次電池は、正極缶が電解液に溶解しないので、正極缶に腐食孔が開くものも防止でき、電解液の漏出を解消できる特長も実現でき、工業的価値は極めて大である。

【0033】さらにまた、本発明の非水電解液二次電池の特筆すべき特長は、過充電しても正極缶の金属が電解液に溶解しないことに加えて、正極缶が十分な強度を有し、過充電中における内部のガス圧上昇や電極板の膨張に対してケース膨れを極減でき、さらにまた、製造原料のコストアップを低減してこれ等の優れた特長を実現できることにある。それは、本発明の非水電解液二次電池が、正極缶を、アルミニウムの単板とするものではなく、また、鉄やステンレス板とするものでもなく、正極缶を、電池の内側にアルミニウムが表出するアルミニウム-鉄、アルミニウム-ステンレスのクラッド材とするからである。内面をアルミニウムとするクラッド材は、電解液にはアルミニウムが接触するので、過充電時に電池電圧が高くなっても溶解せず、また、このアルミニウムは、鉄やステンレスを被覆できる薄い膜厚とすることができ、正極の強度は鉄やステンレスとほとんど代わらず、極めて強靱にできる。また、正極缶は、全体の厚さに対するアルミニウムの厚さを薄くできるので、コ

battery which is shown in Figure 1 has designated the external shape as coin type, but this invention specific does not do in those which show external shape of nonaqueous electrolyte solution secondary battery in figure, it can utilize for example unshown, even in cylindrical pipe and square type.

[0031]

[Effects of the Invention] Nonaqueous electrolyte solution secondary battery of this invention has with negative electrode which includes positive electrode and the lithium metal, lithium alloy or lithium intercalation-releaseable carbon material which include  $\text{LiCoO}_2$  and the  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  etc being something which designates charging voltage as 3.5 to 4.2V, uses aluminum-iron, or cladding of aluminum-stainless steel to the positive electrode can, designates inner surface side of positive electrode can as aluminum. battery of this structure, overcharging doing, charging voltage becoming high, the aluminum which contacts electrolyte solution becoming ion, are not times when it melts. As for that, fact that dissolving voltage of aluminum is high is reason. Because of this, nonaqueous electrolyte solution secondary battery of this invention, overcharging doing, are not times when inert substance is precipitated to surface of negative electrode, the internal resistance increases and there is a feature which can prevent fact that the battery performance decreases in effective.

[0032] Furthermore, because positive electrode can does not melt nonaqueous electrolyte solution secondary battery of this invention, in electrolyte solution, be able to prevent also fact that corrosion hole opens in positive electrode can, be able to actualize also feature which can cancel leakage of electrolyte solution, industrial value quite is large.

[0033] Furthermore and, nonaqueous electrolyte solution secondary battery of this invention should feature as for feature which, overcharging doing, positive electrode can has satisfactory strength in addition to metal of the positive electrode can not melting in electrolyte solution, case swelling extremely decrease is possible vis-a-vis blistering of gas pressure rise and electrode sheet of the inside in overcharging, furthermore and, decreases cost increase of the process raw material and this or other are times when feature which is superior can be actualized. As for that, nonaqueous electrolyte solution secondary battery of this invention, positive electrode can, not to be something which is made single sheet of aluminum, in addition, being something which is made iron and stainless steel plate, because aluminum-iron which aluminum expresses in inside of battery, it designates the positive electrode can, as cladding of aluminum-stainless steel even when without. Because as for cladding which designates inside surface as aluminum, the aluminum contacts electrolyte solution

ストも安価にできる。

【図面の簡単な説明】

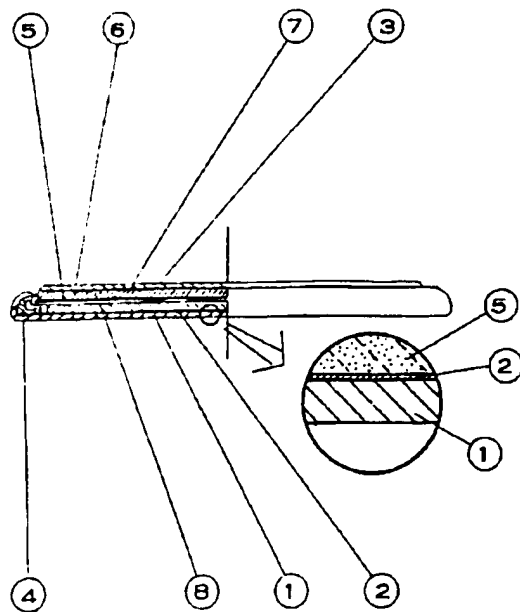
【図 1】 本発明の一実施例を示す非水電解液二次電池の断面図

【図 2】 本発明の電池と、従来の非水電解液二次電池の過充電に対する内部抵抗の増加を示すグラフ

【符号の説明】

- |            |             |        |
|------------|-------------|--------|
| 1...正極缶    | 3...負極缶     | 5...正極 |
| 7...負極集電体  |             |        |
| 2...アルミニウム | 4...絶縁パッキング | 6...負極 |
| 8...セパレータ  |             |        |

【図 1】



battery voltage becoming high at time of the overcharging, because it does not melt and, in addition, it can designate this aluminum, as thin film thickness which can cover iron and stainless steel, it does not substitute strength of positive electrode with iron and the stainless steel for most part, can make quite toughness. In addition, because positive electrode can make thickness of aluminum for the thickness of entirely thin, it can designate also cost as the inexpensive.

[Brief Explanation of the Drawing(s)]

[Figure 1] Shows one Working Example of this invention cross section of nonaqueous electrolyte solution secondary battery which

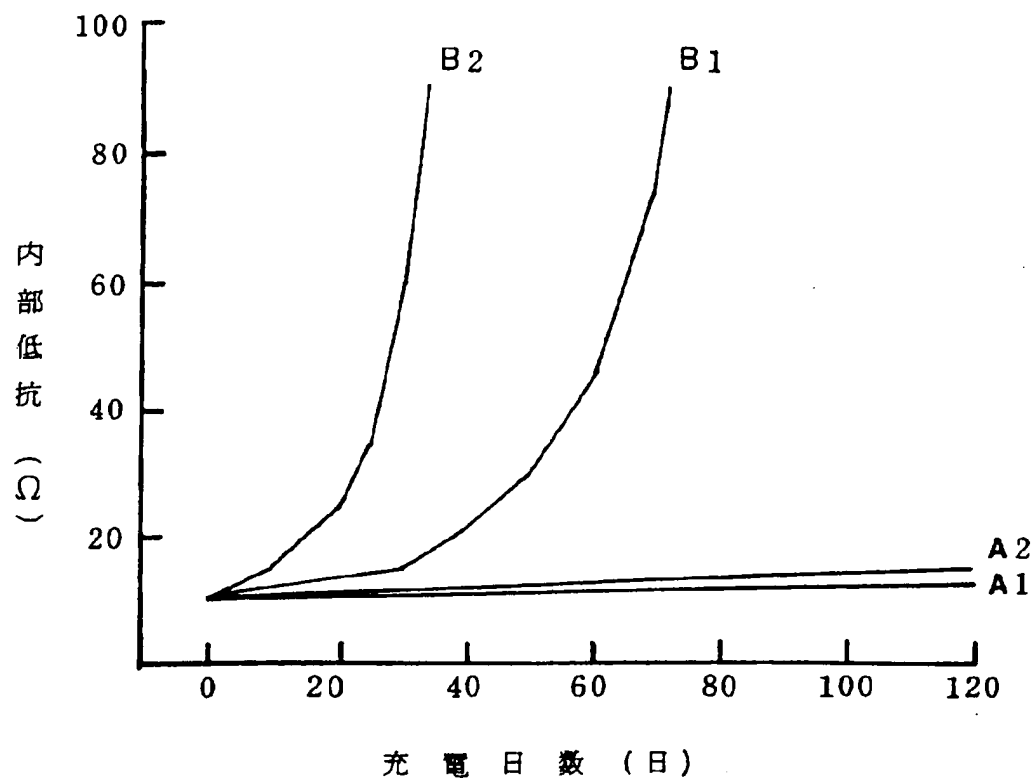
[Figure 2] Battery of this invention and increase of internal resistance for overcharging of the conventional nonaqueous electrolyte solution secondary battery are shown graph

[Explanation of Reference Signs in Drawings]

- |                             |                                   |
|-----------------------------|-----------------------------------|
| 1... positive electrode can | 3... negative electrode can       |
| 5... positive electrode     | 7... negative electrode collector |
| 2... aluminum               | 4... insulating packing           |
| 6... negative electrode     | 8... separator                    |

[Figure 1]

## 過充電特性図 ( 3.8V, 60℃ )



【図2】

[Figure 2]